

Über die Absorption von ZnO-Kristallen im Ultraroten

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen
zur Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von

Reinhold Arneth
aus Bamberg

Springer-Verlag

Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 2. 1959

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Mollwo

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Sonderdruck aus: Zeitschrift für Physik 155, 595—608 (1959)

Aus dem Institut für Angewandte Physik, Erlangen

Über die Absorption von ZnO-Kristallen im Ultraroten

Von

REINHOLD ARNETH

Mit 12 Figuren im Text

(Eingegangen am 6. Mai 1959)

Die Ultrarotabsorption von synthetischen ZnO-Einkristallen mit und ohne Dotierung wurde im Wellenlängenbereich von 1 bis $13\ \mu$ untersucht. Die Absorption zeigt im allgemeinen einen kontinuierlichen Anstieg zu größeren Wellenlängen hin. Nur stark Cu-dotierte Kristalle und solche ohne Dotierung, die hinreichend lange bei höherer Temperatur in Sauerstoff behandelt wurden, sind bis etwa $8\ \mu$ vollkommen durchlässig. Bei $10,1\ \mu$ und $11,5\ \mu$ finden sich Absorptionsmaxima, die wahrscheinlich auf die Anregung von Gitterschwingungen zurückzuführen sind. Die Absorptionskonstante bei fester Wellenlänge steigt in groben Zügen mit der Leitfähigkeit der Kristalle an. Jedoch treten starke Streuungen auf; wasserstoffbehandelte Kristalle, die gleiche Leitfähigkeit haben wie undotierte oder im Zinkdampf behandelte Kristalle, zeigen viel kleinere Absorption als letztere. Bei Abkühlung auf 90°K wurde teils eine Erhöhung teils eine Erniedrigung der Absorption beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse werden als Überlagerung einer Störstellenabsorption mit der Absorption freier Ladungsträger gedeutet.

A. Einleitung

Die Kante der Eigenabsorption von ZnO liegt bei etwa $385\text{ m}\mu$. Im Gebiet kürzerer Wellenlängen ist die Absorptionskonstante so groß, daß das Absorptionsspektrum nur an dünnen, aufgedampften Schichten untersucht werden konnte¹. Der spektrale Verlauf der Absorption am langwelligen Ende der Kante ist sowohl an undotierten synthetischen Einkristallen² als auch an solchen mit Zn-Überschuß gemessen worden³.

Im Ultraroten wurde die Absorption vor längerer Zeit an ZnO-Pulver untersucht^{4,5}, wobei eine ganze Reihe diskreter Absorptionsmaxima gefunden wurde, die man als Grund- und Kombinationsschwingungen des Gitters deutete. An synthetischen Einkristallen ist wegen der kleinen Dimensionen die Messung vor allem bei größeren Wellenlängen aus Intensitätsgründen sehr schwierig. Über vorläufige Meßergebnisse wurde in einer kurzen Notiz berichtet^{6,7}. Das Ziel dieser

¹ MOLLWO, E.: Reichsber. Physik **1**, 1 (1943).

² MOLLWO, E.: Z. angew. Phys. **6**, 257 (1954).

³ SCHAROWSKY, E.: Z. Physik **135**, 318 (1953).

⁴ TOLKSDORF, S.: Z. phys. Chem. **132**, 161 (1928).

⁵ PARODI, M.: C. R. Acad. Sci., Paris **204**, 1111 (1937).

⁶ ARNETH, R.: Naturwiss. **45**, 282 (1958).

⁷ BOGNER, G., u. E. MOLLWO: J. Phys. Chem. Solids **6**, 136 (1958).

Untersuchungen war, eine Aussage über die Natur der Ultrarotabsorption synthetischer Einkristalle mit und ohne Dotierung zu gewinnen. Hierzu wurden Messungen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt.

B. Versuchsanordnung

Zur spektralen Zerlegung des Lichtes diente ein Doppelmonochromator von LEISS mit Steinsalzprismen und Spiegeloptik. Als Strahlungsquelle wurde in der Regel ein Nernst-Stift, bei der Untersuchung stark In-dotierter Kristalle jedoch eine Wolfram-Lampe verwendet. Die modulierte Strahlung (Modulationsfrequenz 117 Hz) wurde bei letzteren mit einem PbS-Photoleiter, dessen spektrale Empfindlichkeit sich von 0,3 bis $3\text{ }\mu$ erstreckte, nachgewiesen. Bei der Untersuchung aller übrigen Kristalle diente wahlweise ein Thermoelement oder ein Bolometer in Verbindung mit einem Bolometerverstärker geringer Bandbreite (Physik.-Techn. Werkst. Wiesbaden-Dotzheim) als Empfänger. Die Modulationsfrequenz betrug hierbei 12,5 Hz.

Die Wellenlängeneichung des Monochromators im Ultraroten erfolgte mit Substanzen schmaler Absorptionsbanden von bekannter spektraler Lage. Im nahen Ultrarot bis etwa $2,5\text{ }\mu$ wurden organische Flüssigkeiten wie Benzol, Chloroform und Trichloräthylen benutzt. Der anschließende Bereich von 3 bis $12\text{ }\mu$ ließ sich durch Ausmessen der Absorptionsbanden von Polystyrolfolien (20 bis $40\text{ }\mu$ dick) und des Ammoniaks bequem eichen^{8,9}.

Die untersuchten Kristalle waren in der Regel sechsseitige Prismen (0,1 bis 0,6 mm dick und 6 bis 8 mm lang). Unter besonderen Züchtungsbedingungen traten auch dünne Blättchen auf, mit Dicken bis herab zu 0,05 mm⁷.

Um eine einwandfreie Absorptionsmessung durchführen zu können, muß der Querschnitt des Lichtbündels kleiner als eine Seitenfläche des zu durchstrahlenden Kristalls sein. Diese Bedingung ließ sich dadurch erfüllen, daß der Kristall auf einen hinreichend schmalen Rasierklingenspalt aufgesetzt wurde, der abwechselnd mit einem gleich großen Spalt den Austrittsspalt des Monochromators bildete. Die beiden Spalte wurden unter dem Mikroskop auf gleiche Größe eingestellt. Ihre Breite konnte bei der Untersuchung dünner Blättchen (0,2 bis 0,4 mm breit) größer gewählt werden als bei den sechsseitigen Prismen. Die Blättchen konnten wegen ihrer geringeren Dicke bis zu größeren Wellenlängen hin gemessen werden als normale Kristalle. Jedoch war auch bei diesen

⁸ Vgl. z. B. BRÜGEL, W.: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Darmstadt: D. Steinkopff 1954.

⁹ PLYLER, E. K., u. C. W. PETERS: J. Res. Nat. Bur. Stand. **45**, 462 (1950).

im Wellenlängenbereich von 10 bis 12 μ die Absorption meist so groß, daß die durchgelassene Strahlungsleistung nahe an der Nachweisgrenze des Empfängers lag.

Zur Absorptionsmessung bei 90° K wurden die beiden Rasierklingspalte auf einen Kupferbügel aufmontiert, der fest mit dem Boden des Behälters für flüssige Luft verschraubt war. Der Kühltopf besaß aufgekittete NaCl-Fenster und war auf einem Schlitten verschiebbar angeordnet.

C. Meßergebnisse

1. Undotierte Kristalle

In Fig. 1 sind die Absorptionsspektren undotierter Kristalle verschiedener Leitfähigkeit dargestellt (hier wie in allen folgenden Abbildungen wurden die Reflexionsverluste nicht berücksichtigt; $K = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$;

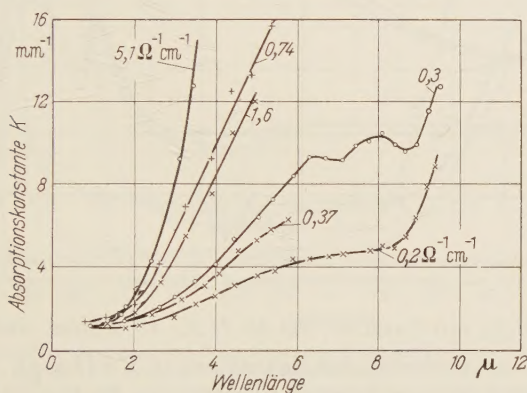


Fig. 1. Absorptionsspektren undotierter ZnO-Kristalle. Als Parameter ist die bei Zimmertemperatur gemessene Leitfähigkeit angegeben. Die Reflexionsverluste wurden wie bei allen folgenden Figuren nicht eliminiert

d = Kristalldicke, J_0/J = auffallende/durchgelassene Strahlungsleistung). Die Durchlässigkeit nimmt zunächst vom Sichtbaren zum nahen Ultrarot hin zu. Bei etwa 2 μ beginnt jedoch ein erneuter Anstieg der Absorption. Diese steigt monoton bis etwa 6 oder 7 μ an. Zwischen 6 und 9 μ finden sich bei manchen Kristallen Andeutungen von Selektivitäten, die an der Grenze der Meßfehler liegen. Bei anderen Kristallen hingegen fehlten diese vollkommen. Das Auftreten dieser Selektivitäten war völlig unregelmäßig und es konnten keine Anhaltspunkte zur Klärung ihrer Herkunft gewonnen werden. Für Wellenlängen $\lambda > 9 \mu$ war die Absorptionskonstante so groß, daß sie bis etwa 13 μ nur an dünnen, hinreichend durchlässigen Blättchen gemessen werden konnte. Deren Absorptionsspektren sind an zwei Beispielen in Fig. 2 dargestellt. Charakteristisch

ist das Auftreten zweier Absorptionsmaxima an den Stellen $10,1$ und $11,5 \mu$. Bei Abkühlung auf 90°K trat im Wellenlängenbereich $\lambda < 9 \mu$ eine geringfügige Absorptionserniedrigung ein, bei größeren Wellenlängen war diese beträchtlicher.

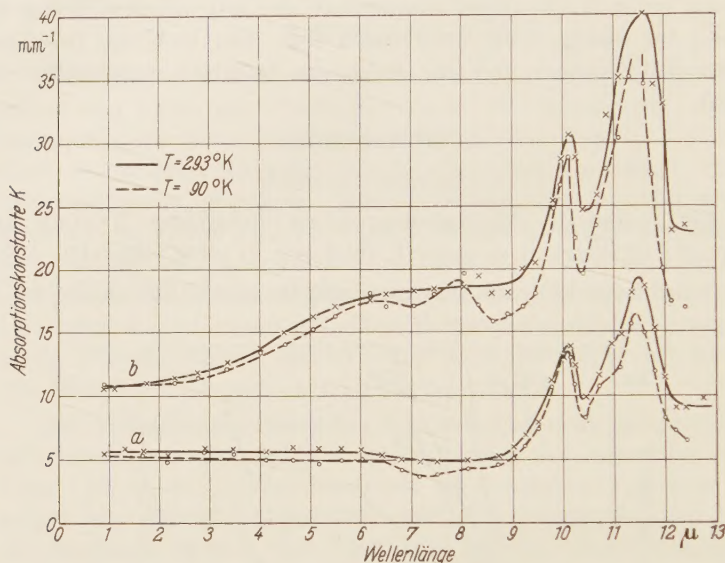


Fig. 2. Absorptionsspektren undotierter ZnO-Blättchen. a) $\sigma = 0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; Dicke $d = 0,1 \text{ mm}$.
b) $\sigma = 1,4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; Dicke $d = 0,075 \text{ mm}$

2. Kristalle mit Zusätzen, die die U.R.-Absorption erhöhen

a) *Kristalle mit nachträglicher Behandlung im Zn-Dampf.* Bringt man ZnO-Kristalle bei höheren Temperaturen in eine Zn-Dampf-atmosphäre, so stellt man nach einiger Zeit eine mehr oder weniger intensive Gelb- bis Braunfärbung fest. Außerdem zeigen die Kristalle — besonders wenn sie abgeschreckt werden — eine erhöhte Leitfähigkeit. Bei Untersuchung der Ultrarotabsorption ergibt sich der in Fig. 3 dargestellte Sachverhalt. Der undotierte Kristall 230a hatte die Leitfähigkeit $\sigma = 1,6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das zugehörige Absorptionsspektrum gibt Kurve 1 wieder. Nach einer Behandlungsdauer im Zn-Dampf von 30 min bei 1200°C wurde die Leitfähigkeit $\sigma = 37,75 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gemessen. Als neues Absorptionsspektrum ergab sich die mit 2 bezeichnete Kurve. Bemerkenswert ist neben der bereits bekannten zusätzlichen Absorption im blauen Spektralgebiet³ eine erhöhte Absorption im Ultraroten. Nach dem Erhitzen im Zn-Dampf wurde der Kristall oberflächlich rau, was eine erhöhte Streuung zur Folge hatte. Das ist wohl der Grund dafür, daß Kurve 2 auch zwischen $0,7$ und $0,9 \mu$ oberhalb von Kurve 1 zu liegen kommt.

Der bei 1200°C verfärbte Kristall wurde anschließend 5 min bei 900°C an Luft erhitzt. Die Färbung blieb dadurch unverändert. Die Leitfähigkeit nahm jedoch bis zu dem Wert $\sigma = 3,0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ab¹⁰. Den nun gemessenen Verlauf der Absorption zeigt Kurve 3. Man erkennt,

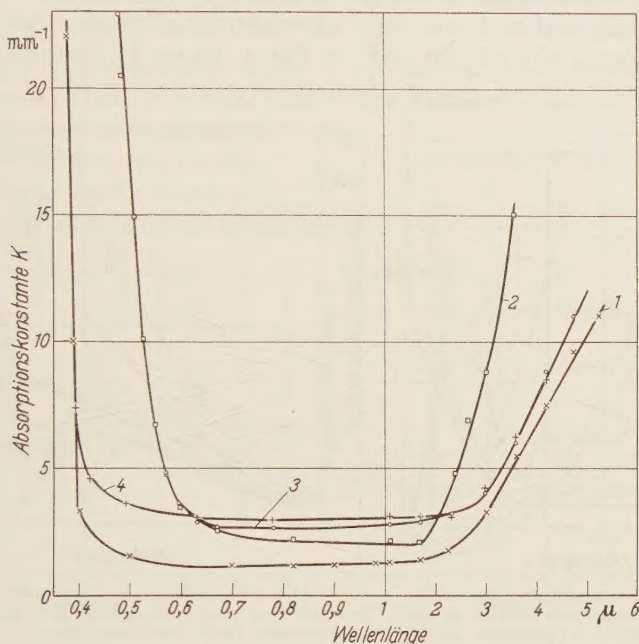


Fig. 3. Veränderung der Absorption durch Behandlung eines Kristalls in Zn-Dampf bzw. bei nachträglichem Erhitzen an Luft. Kristall 230a. $d = 0,31 \text{ mm}$. 1 Undotierter Kristall $\sigma = 1,6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. 2 Nach Verfärbung im Zn-Dampf bei 1200°C , 30 min. $\sigma = 37,75 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. 3 5 min bei 900°C an Luft ausgeheizt $\sigma = 3,0 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. 4 Farbe ausgeheizt bei 1100°C

daß im Ultraroten die Absorption praktisch auf den ursprünglichen Wert zurückging, während sie sich im sichtbaren Spektralgebiet nicht veränderte. Schließlich wurde die Farbe des Kristalls durch Erhitzen an Luft (5 min) bei 1100°C beseitigt. Der sich nun ergebende Verlauf der Absorption entspricht der Kurve 4. Sie liegt im Sichtbaren und Ultraroten oberhalb von Kurve 1, zeigt aber den gleichen spektralen Verlauf wie diese. (Die etwas höheren Absorptionskonstanten sind offenbar durch Streuung an den nun ziemlich rauh gewordenen Kristalloberflächen bedingt.) Erhitzt man einen bei hoher Temperatur (z.B. 1200°C) im Zn-Dampf verfärbten Kristall bei niedriger Temperatur (z.B. 900°C) an Luft, so geht die Entfärbung über ein Zwischenstadium vor sich. Um die Zusatzleitfähigkeit zu beseitigen, genügt ein Ausheizen bei 900°C

¹⁰ POHL, R.: Z. Physik **155**, 120 (1959).

an Luft für eine Zeitdauer, die unter 5 min liegt¹⁰. Dabei tritt keine Farbänderung ein. Erhitzt man den verfärbten Kristall aber weitere 10 min lang bei 900° C an Luft, also insgesamt 15 min lang, so wird dieser nunmehr schwarz. Er besitzt dann ein Absorptionsspektrum, welches bei der Behandlungsgeschichte des Kristalls in Fig. 3 zwischen Kurve 3 und 4 einzuschieben wäre. Der Übersichtlichkeit wegen ist dies an einem anderen Kristall (Nr. 238) in Fig. 4 (Kurve 3) veranschaulicht.

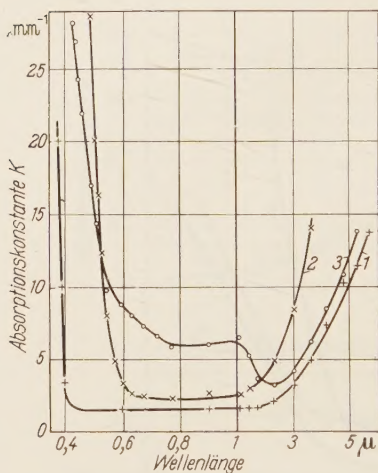


Fig. 4. Kristall Nr. 238 mit Zn-Dampfbehandlung und nachträglichem Erhitzen an Luft (näheres s. Text). 1 Undotierter Kristall. $\sigma = 1,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. 2 Nach Verfärbung im Zn-Dampf bei 1280° C, 20 min lang $\sigma = 36 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. 3 13 min lang bei 930° C ausgeheizt, Kristall schwarz $\sigma = 2,8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

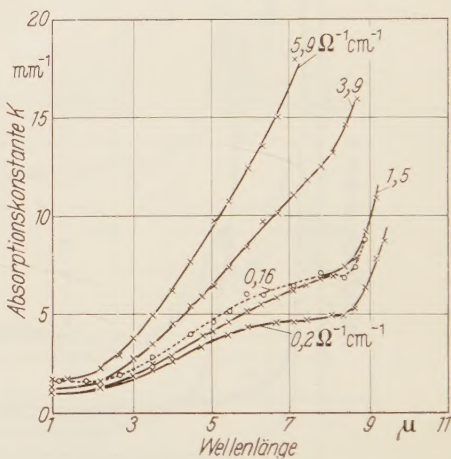


Fig. 5. Absorptionsspektren eines undotierten Kristalls ($\sigma = 0,2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) nach Behandlung in Wasserstoff bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur. Nachdem die Leitfähigkeit auf $\sigma = 5,9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erhöht worden war, wurde der Kristall an Luft ausgeheizt. Dabei ging die Leitfähigkeit auf $\sigma = 0,16 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ zurück. Das zugehörige Absorptionsspektrum wird durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben (Kristall Nr. 4).

Im Ultraroten ist die Absorption bis etwa 2μ mit Kurve 3 in Fig. 3 identisch. Zum sichtbaren Spektralgebiet hin erfolgt nun aber ein erneuter Anstieg.

b) *Kristalle mit nachträglicher Wasserstoffbehandlung.* Nach der bereits von MOLLWO¹¹ beschriebenen Methode wurden undotierte Kristalle niedriger Leitfähigkeit in Wasserstoff bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur so behandelt, daß die Leitfähigkeit monoton zu immer höheren Werten anstieg. Wie man aus Fig. 5 erkennt, zeigt die Ultrarotabsorption ein ähnliches Verhalten. Je größer die Zusatzleitfähigkeit bei dem gleichen Kristall ist, um so größer ist auch die Absorption bei fester Wellenlänge λ . Für verschiedene Kristalle ist jedoch bei gleicher Leitfähigkeitserhöhung $\Delta\sigma$ nicht auch eine gleich

¹¹ MOLLWO, E.: Z. Physik **138**, 478 (1954).

große Zunahme ΔK der Absorptionskonstante beobachtet worden. Der Kristall, dessen Absorptionsspektren in Fig. 5 dargestellt sind, wurde nach seiner Behandlung im Wasserstoff an Luft ausgeheizt. Dabei ließ sich seine Zusatzleitfähigkeit vollkommen beseitigen. Wie aus Fig. 5 (gestrichelte Kurve) hervorgeht, ging die Absorption zwar auf einen kleineren, nicht aber ganz auf den ursprünglichen Wert zurück.

In Fig. 6 veranschaulicht Kurve a das Absorptionsspektrum eines undotierten Kristalls ($\sigma = 0,4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) bei Zimmertemperatur. Nach Abkühlung auf 90°K ergab sich die gestrichelte Kurve a' , also praktisch keine Änderung. Durch Wasserstoffbehandlung wurde die Leitfähigkeit

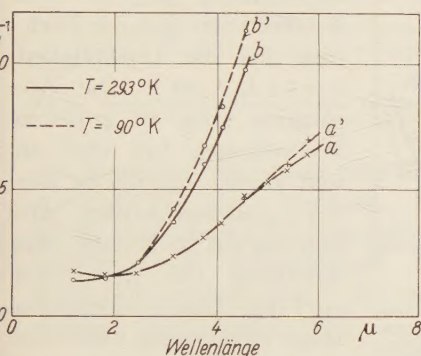


Fig. 6

Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Absorption bei in Wasserstoff behandelten Kristallen. a Undotierter Kristall $\sigma = 0,4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, b Nach Wasserstoffbehandlung bei 700°C und 30 at 2 min lang, $\sigma = 10,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Absorption bei 90°K wird durch die gestrichelten Kurven wiedergegeben

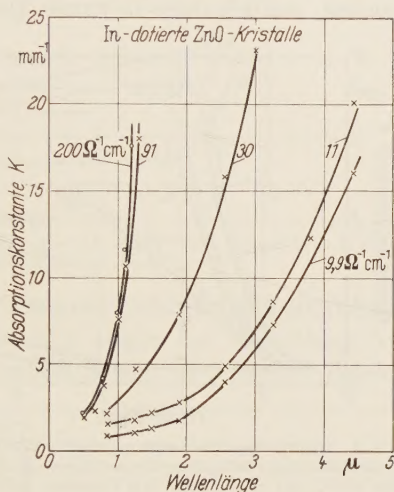


Fig. 7

Fig. 7. Absorptionsspektren In-dotierter ZnO-Kristalle. Als Maß für den In-Gehalt ist jeweils die Leitfähigkeit der betreffenden Kristalle angegeben

auf $10,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erhöht. Dadurch stieg auch die Absorption bei Zimmertemperatur an (Kurve b). Bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft trat nun eine merkliche Erhöhung der Absorption ein (Kurve b').

c) *Kristalle mit Indium-Zusatz.* Indium läßt sich bei der Züchtung in beträchtlicher Konzentration in ZnO-Kristallen einbauen⁷. Dabei steigt die Leitfähigkeit mit dem In-Gehalt an. Bei den untersuchten Kristallen lagen die Werte zwischen 10 und $200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. In Fig. 7 sind für einige Beispiele die Absorptionsspektren dargestellt. Auffallend ist die starke Absorption bei Kristallen sehr hoher Leitfähigkeit. Im Gegensatz zu anderen Kristallen beginnt bereits im roten Spektralgebiet eine merkliche Absorption, die eine Blaufärbung verursacht.

Zum nahen Ultrarot hin erfolgt nun ein steiler Anstieg der Absorption und bei $1,2\ \mu$ sind die Kristalle ($\sigma = 200\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) praktisch undurchlässig. Bei Abkühlung auf 90°K konnte keine Änderung der Absorption festgestellt werden.

3. Kristalle mit Zusätzen, die die Ultrarotabsorption erniedrigen

a) *Kristalle mit nachträglicher Sauerstoffbehandlung.* Um den Einfluß einer Sauerstoffatmosphäre auf undotierte Kristalle zu untersuchen, wurden diese in einem Quarzrohr unter 10 Atm O_2 -Druck auf

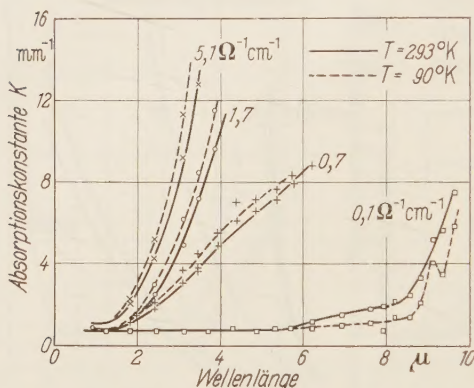


Fig. 8. Absorptionsspektren eines undotierten Kristalls nach verschieden langer Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre bei 850°C und 10 at Druck. Als Parameter sind die bei Zimmertemperatur gemessenen Leitfähigkeiten angegeben. Kristalldicke $d = 0,5\text{ mm}$. $\sigma = 5,1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, Leitfähigkeit des Kristalls nach der Züchtung. $\bar{\sigma} = 1,7\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 15 Std lang in O_2 -Atmosphäre $\bar{\sigma} = 0,7\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 36 Std 12 min lang in O_2 -Atmosphäre. $\sigma = 0,1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 51 Std 12 min lang in O_2 -Atmosphäre

eine Temperatur von 850°C gebracht¹². Die dabei auftretenden Veränderungen veranschaulicht Fig. 8. Der Kristall hatte von der Züchtung her die Leitfähigkeit $\sigma = 5,1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Absorption stieg zu größeren Wellenlängen hin steil an und konnte nur bis zu $\lambda = 3,5\ \mu$ gemessen werden. Abkühlung auf 90°K hatte eine Erhöhung der Absorption zur Folge. Durch verschieden lange Behandlung unter den oben angegebenen Bedingungen ging die über den Kristallquerschnitt gemittelte Leitfähigkeit auf die Werte $1,7$, $0,7$ und schließlich $0,1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

zurück. Bei den Kristallen mit $\bar{\sigma} = 1,7\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\bar{\sigma} = 0,7\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist die Leitfähigkeit nicht homogen über den Querschnitt verteilt (Diffusionsprofil!). Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, nimmt gleichzeitig die Absorption ab und bei $\sigma = 0,1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist der Kristall bis etwa $8\ \mu$ vollkommen durchlässig. Bei Temperaturerniedrigung auf 90°K war bei der untersten Kurve für $\lambda < 5\ \mu$ keine Änderung feststellbar, bei größeren Wellenlängen hingegen trat eine Erniedrigung der Absorption ein. Die Leitfähigkeit undotierter Kristalle mit $\sigma = 5\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ verringert sich bei Abkühlung auf 90°K etwa um den Faktor 5, diejenige O_2 -behandelter Kristalle mit $\sigma = 0,1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ etwa um den Faktor 10^4 .

b) *Kristalle mit Kupferzusatz.* Kupfer kann ähnlich wie Indium bei der Züchtung in die Kristalle eingebaut werden⁷. Dabei nimmt die

¹² BERNUTH, G. v.: Erlanger Diplomarbeit 1959 (unveröffentlicht).

Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur in erster Näherung quadratisch mit der Konzentration des Kupfers ab. Für die Untersuchung der Ultrarotabsorption standen Kristalle mit Leitfähigkeiten (bei 20° C) zwischen $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ zur Verfügung. Kristalle mit extrem niedriger Leitfähigkeit waren bis etwa 9μ vollkommen durchlässig. Dies ist aus der untersten Kurve (a) von Fig. 9 ersichtlich, die

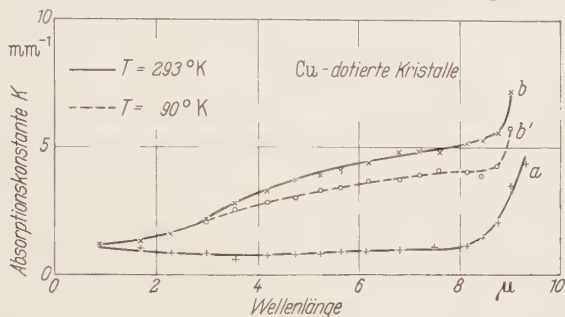


Fig. 9. Absorptionsspektren Cu-dotierter ZnO-Kristalle. a) $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $d = 0,61 \text{ mm}$. b) $\sigma = 0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $d = 0,52 \text{ mm}$ (näheres s. Text)

das Absorptionsspektrum eines Cu-dotierten Kristalls der Leitfähigkeit $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ darstellt. Kristall b zeigte bei Abkühlung auf 90° K eine merkliche Absorptionserniedrigung. An diesem Kristall wurden auch Hall-Effektmessungen durchgeführt*. Es ergaben sich folgende Werte:

$$T = 293^\circ \text{ K:}$$

$$\sigma = 0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$n = 7,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3},$$

$$\mu = 80 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}}$$

$$T = 150^\circ \text{ K:}$$

$$\sigma = 1,0 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$n = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3},$$

$$\mu = 128 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{sec}}.$$

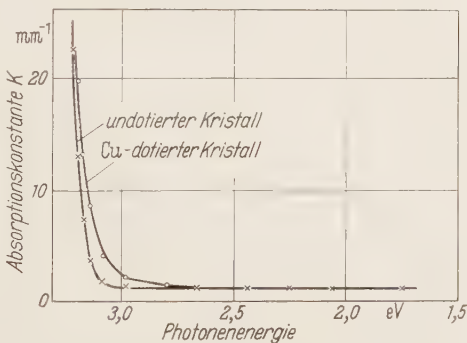


Fig. 10. Absorption am langwelligen Ende der Kante bei einem undotierten und einem Cu-haltigen Kristall. Bei letzterem überlagert sich der Kante ein schwacher Ausläufer

Unterhalb 150° K waren keine zuverlässigen Hall-Effektmessungen möglich, da der Kristallwiderstand zu groß wurde.

Als Ergänzung wird in Fig. 10 der Verlauf der Absorption eines Cu-haltigen Kristalls an der Kante der ultravioletten Eigenabsorption wiedergegeben. Am langwelligen Ende überlagert sich dieser ein schwacher Ausläufer.

* Die Hall-Effektmessungen führte G. BOGNER im hiesigen Institut aus.

D. Diskussion

Im Anschluß an den Durchlässigkeitsbereich im Sichtbaren beginnt je nach Art der Kristalle bereits im Roten oder im nahen Ultraroten ein Anstieg der Absorption in Richtung größerer Wellenlängen. Für feste Wellenlänge ist die Absorption, — allerdings nur in ganz groben Zügen, — um so höher, je höher die Leitfähigkeit liegt. Erhitzt man einen Kristall im Zn-Dampf, so stellt man eine Erhöhung der Leitfähigkeit und der Ultrarotabsorption fest. Beim Ausheizen der Leitfähigkeit an Luft verschwindet gleichzeitig nahezu vollkommen die zusätzliche Absorption im Ultraroten. Analog liegen die Verhältnisse bei Kristallen mit Wasserstoffbehandlung. Das legt den Gedanken nahe, daß es sich hier, ähnlich wie bei den homöopolaren Halbleitern Ge und Si, um die Absorption freier Ladungsträger handelt. Eingehende Untersuchungen über diesen Mechanismus wurden im Anschluß an DRUDE von KRONIG¹³ und FUJIOKA¹⁴ angestellt. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$K = \frac{e^3}{4\pi^2 \epsilon_0 n c^3} \cdot \frac{N}{m^* \mu} \cdot \lambda^2. \quad (1)$$

Hierbei bedeutet: K = Absorptionskonstante, N = Konzentration der Ladungsträger, n = Brechungsindex, μ = Beweglichkeit der Ladungsträger, m^* = effektive Masse, e = Elementarladung. Nach neueren quantenmechanischen Rechnungen von FRÖHLICH bzw. FAN¹⁵ ergibt sich unter der Annahme verschiedener Streumechanismen

$$K \sim \lambda^{1,5} \quad \text{für Gitterstreuung}$$

$$K \sim \lambda^{3,5} \quad \text{für Streuung an ionisierten Störstellen.}$$

Trägt man für die experimentellen Daten $\log K$ gegen $\log \lambda$ auf, so erhält man im Bereich von 2 bis 6μ Geraden, aus deren Steigung sich der Exponent von λ entnehmen läßt. Für diesen ergaben sich bei H_2 -dotierten Kristallen Werte nahe bei 2, für undotierte und Zn-verfärbte Kristalle Werte zwischen 2,5 und 3 und für In-dotierte Kristalle Werte zwischen 3 und 4. Es müßte sich also bei den verschiedenen Zusätzen um verschiedene Streumechanismen handeln oder es liegt überhaupt ein anderer Absorptionsmechanismus vor.

Die Elektronenbeweglichkeit μ bei Zimmertemperatur ist in ZnO-Kristallen bis zu Leitfähigkeiten der Größenordnung $10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ praktisch unabhängig von der Konzentration¹⁶. Aus Gl. (1) folgt dann

¹³ KRONIG, R. DE L.: Proc. Roy. Soc. Lond. **133**, 245 (1931).

¹⁴ FUJIOKA, Y.: Z. Physik **76**, 537 (1932).

¹⁵ FAN, H. Y., Rep. Progr. Phys. **19**, 107 (1956).

¹⁶ RUPPRECHT, H.: J. Phys. Chem. Solids **6**, 144 (1958).

Proportionalität zwischen K und N bei fester Wellenlänge λ , oder, wegen des konstanten μ auch zwischen K und σ . Die experimentell gefundenen Werte sind in Fig. 11 für eine Reihe von Kristallen dargestellt. Man erkennt deutlich die starke Streuung der Meßpunkte. Vor allem fällt

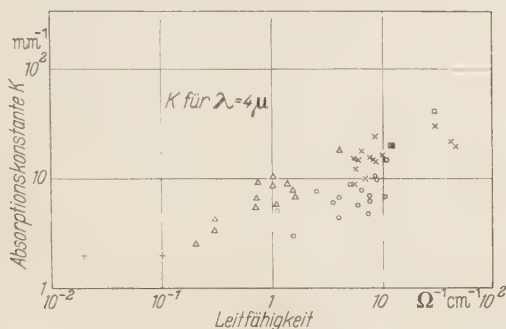


Fig. 11. Absorptionskonstante für $\lambda = 4 \mu$ als Funktion der Leitfähigkeit. Δ Undotierte Kristalle; $\times$ Zn-verfärbte Kristalle; $\circ$ H_2 -behandelte Kristalle; $\square$ In-haltige Kristalle; $+$ Cu-haltige Kristalle

auf, daß die mit H_2 -behandelten Kristalle bei gleicher Leitfähigkeit wie undotierte oder Zn-verfärbte eine viel geringere Absorption aufweisen. Deutlicher noch tritt dieser Unterschied an den über einen größeren

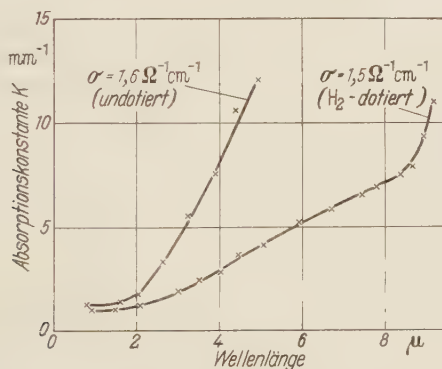


Fig. 12. Unterschiedliche Absorption bei einem undotierten und einem H_2 -behandelten Kristall mit annähernd gleicher Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit vor der H_2 -Behandlung betrug $0,2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Wellenlängenbereich gemessenen Absorptionsspektren zweier zum Vergleich ausgewählter Kristalle in Erscheinung (Fig. 12).

Bei Abkühlung wird die Ladungsträgerkonzentration verringert, die Beweglichkeit bei 90° K ist stets größer oder höchstens gleich der Beweglichkeit bei Zimmertemperatur¹⁶. Demnach würde man bei Temperaturerniedrigung eine Abnahme der Absorption mit N/μ erwarten. Statt dessen

findet man in dem der Untersuchung zugänglichen Wellenlängenbereich bei undotierten Kristallen mit $\sigma \geq 1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sowie bei H_2 - und Zn-behandelten Kristallen eine Zunahme der Absorption. Nur Kristalle sehr niedriger Leitfähigkeit (z. B. infolge O_2 -Behandlung oder Cu-Dotierung) zeigen insbesondere bei größeren Wellenlängen eine Absorptionserniedrigung. Doch ist die relative Absorptionserniedrigung viel kleiner als die relative Abnahme des Quotienten N/μ , wie man sich durch Vergleich mit Fig. 9 leicht überzeugen kann. Bei dem Cu-dotierten Kristall Nr. 237 beträgt die Abnahme der Absorption in einem relativ großen Wellenlängenintervall rund 25 %. Die Werte von N und μ konnten nur bis 150° K gemessen werden. Doch ergibt sich hier eine Verkleinerung des Quotienten N/μ um den Faktor 230. Dieser Faktor ist bei 90° K sicher nicht kleiner, da N noch beträchtlich abnimmt, während μ konstant bleibt. Diese Gründe sprechen dagegen, daß die hier im Ultraroten gemessene Absorption im wesentlichen durch freie Ladungsträger verursacht wird.

Eine mögliche Deutung der experimentellen Daten besteht in der Annahme, daß sowohl freie Ladungsträger als auch Störstellen absorbieren. Dabei überwiegen letztere vor allem im kurzwelligen Ultrarot. Der kontinuierliche, über einen großen Wellenlängenbereich sich erstreckende Anstieg der Absorption läßt als Ursache breite Störbänder vermuten. Die Beschaffenheit dieser Störbänder hängt von der Natur der Störstellen ab. Damit läßt sich erklären, warum die Absorption H_2 -behandelter Kristalle bei gleicher Leitfähigkeit niedriger ist als die undotierter oder Zn-behandelter Kristalle. Dieser Tatbestand kann so interpretiert werden, daß die von den Wasserstoffstörstellen verursachte Absorption langwelliger liegt, oder daß das zugehörige Störband sich näher am Leitungsband befindet als bei den anderen Störstellenarten. (Aus Hall-Effektmessungen findet man an H_2 -dotierten Kristallen eine thermische Abtrennarbeit von etwa 0,05 eV, an Cu-dotierten von etwa 0,2 eV.)

Der monotone Anstieg der Absorption undotierter Kristalle läßt sich durch hinreichend lange Sauerstoffbehandlung vollständig beseitigen. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß durch den Sauerstoff eine Umladung oder Ausdiffusion der Absorptionszentren erfolgt. Als spezielleres Bild könnte man sich Sauerstofflücken vorstellen, die bei höherer Temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre aus dem Kristall herauswandern. Desgleichen zeigen stark Cu-haltige Kristalle bis zu $\lambda = 9 \mu$ vollkommene Durchlässigkeit. Das ist ein Hinweis darauf, daß auch durch den Einbau des Cu eine Umladung der den kontinuierlichen Anstieg der Absorption verursachenden Zentren erfolgt. Die Temperaturabhängigkeit der Absorption läßt sich folgendermaßen deuten: Durch Temperaturerniedrigung wird die Konzentration der Elektronen im Leitungsband um Δn_c verringert. Die verschwundenen Elektronen

sind von unbesetzten Störstellen eingefangen worden, so daß sich deren Konzentration um Δn_{st} erhöht.

Dabei gilt:

$$\Delta n_{st} = -\Delta n_e = \Delta n.$$

Die Absorptionswahrscheinlichkeiten für ein Lichtquant $\frac{hc}{\lambda}$ durch eine Störstelle oder ein Elektron seien $f_{st}(\lambda)$ bzw. $f_e(\lambda)$. Dann läßt sich die Änderung der Absorptionskonstante bei Variation der Temperatur folgendermaßen ausdrücken:

$$K \approx \Delta n (f_{st}(\lambda) - f_e(\lambda)).$$

Eine Erhöhung der Absorption bei Temperaturniedrigung tritt in jenem Wellenlängenintervall auf, wo die Absorptionswahrscheinlichkeit der Störstellen größer ist als die der Elektronen. Das scheint im nahen Ultrarot der Fall zu sein. Ist umgekehrt $f_e(\lambda) > f_{st}(\lambda)$, dann resultiert bei Abkühlung eine Verminderung der Absorption. Dieser Tatbestand scheint bei größeren Wellenlängen verwirklicht zu sein. (Bei Cu-dotierten und O_2 -behandelten Kristallen allerdings auch schon etwa ab 3 bis 4 μ .)

Bei stark In-dotierten Kristallen reicht die Absorption bis in das sichtbare Spektralgebiet. Leitfähigkeit und Konzentration der Ladungsträger erweisen sich bis herab zu Temperaturen von 60° K als temperaturunabhängig. Daraus folgt ein Verschwinden der Aktivierungsenergie. Die beträchtliche Absorption von Quanten der Energie in der Größenordnung 1 eV wird auf folgende Weise zu deuten versucht. Bei hoher In-Dotierung (nach spektralanalytischen Bestimmungen bis zu $N_D = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) liegt in ZnO-Kristallen bereits Entartung vor. Die größten gemessenen Elektronenkonzentrationen betragen $n = 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Nimmt man für die effektive Masse den Wert $m_{\text{eff}} = 0,3 m^{16}$, so ergibt sich für N_c bei 300° K im Falle des ZnO der Wert: $N_c = 4,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (N_c = effektive Zustandsdichte im Leitungsband). Es ist also $n \gg N_c$. Diese hohen In-Konzentrationen rechtfertigen die Annahme eines breiten Störbandes. Hierbei spaltet die Energie vom diskreten Niveau aus sowohl zu höheren als auch zu tieferen Werten hin auf. Die kurzwellige Absorption entspricht einem Übergang vom unteren Rand des Störbandes in das Leitungsband. Die Breite des Störbandes gibt zu der kontinuierlichen Absorption Anlaß, wie sie bei In-haltigen Kristallen beobachtet wird.

Würde man mit einem diskreten In-Niveau rechnen, so folgt im Entartungsfall für $n = 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, daß das Fermi-Niveau E_F um 0,2 eV über dem unteren Rand des Leitungsbandes liegt. Da dann im Leitungsband alle Energiezustände bis E_F besetzt sind, müßte auch die Kante

der Eigenabsorption zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben sein. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. Allerdings ist eine Beobachtung der Verschiebung nicht möglich, wenn die Lichtabsorption an der Kante durch Exzitonen verursacht wird.

Die Schwarzfärbung eines bei hoher Temperatur (1300°C) im Zinkdampf behandelten und anschließend bei 900°C an Luft (etwa 15 min) erhitzten Kristalls läßt vermuten, daß es sich um eine Änderung der Absorptionszentren ähnlich dem Zusammenflocken kolloidaler Teilchen handelt.

Die an dünnen Blättchen beobachteten Absorptionsmaxima an den Stellen $\lambda = 10,1\ \mu$ und $\lambda = 11,5\ \mu$ finden sich auch an freitragenden gesinterten Schichten¹⁷ wieder. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Gitterschwingungen.

Herrn Professor Dr. E. MOLLWO danke ich aufrichtig für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Hinweise bei ihrer Durchführung.

¹⁷ MOLLWO, E., u. F. STÖCKMANN: Ann. d. Phys. (6) **3**, 223 (1948).

Lebenslauf

Am 28. 12. 1929 wurde ich, Reinhold Arneth, als Sohn des Landwirtes Johann Arneth und dessen Ehefrau Kunigunde, geborene Secknus, in Bamberg geboren. Nach Vollendung des 6. Lebensjahres besuchte ich die Volksschule in Eggolsheim bis einschließlich der 7. Klasse. Hierauf trat ich im August 1943 in die Aufbauschule in Bamberg über, wo ich im Juli 1950 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1950/51 begann ich an der Universität Erlangen das Studium der Physik. Die Vordiplomprüfung bestand ich am 20. 5. 1953. Ab Sommersemester 1954 war ich im Institut für Angewandte Physik in Erlangen mit meiner Diplomarbeit beschäftigt. Nach deren Abschluß legte ich am 3. 11. 1955 die Haupt-Diplomprüfung ab. Seit 1. 10. 1956 habe ich eine Anstellung als Assistent.

